

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 782 714

②1 N° d'enregistrement national : 98 10750

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : C 07 C 15/08

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 26.08.98.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 03.03.00 Bulletin 00/09.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
— FR.

⑦2 Inventeur(s) :

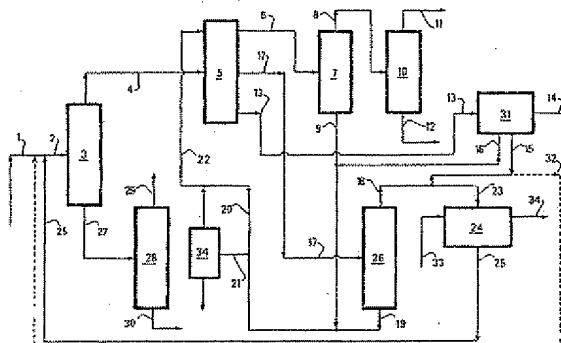
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) :

### ⑤4 PROCÉDE DE COPRODUCTION DE METAXYLENE ET DE PARAXYLENE.

⑤7 On décrit un procédé de coproduction de métaxylène et de paraxylène à partir d'une charge (ligne 4) d'hydrocarbures, dans une colonne 5 chromatographique en lit mobile simulé à au moins cinq zones et délivrant un extrait, un raffinat et un raffinat intermédiaire.

La charge présente une teneur en éthylbenzène inférieure à 5 % poids, la colonne chromatographique comporte au moins vingt-cinq lits, dont au moins cinq lits dans la zone 3B. On distille (31) le raffinat pour récupérer du métaxylène avec une pureté d'au moins 99 % et de l'orthoxylène. On distille (7, 10) l'extrait pour récupérer du paraxylène avec une pureté d'au moins 99,6 %. Application à la synthèse d'acide téréphthalique et d'acide isophthalique.



FR 2 782 714 - A1



L'invention concerne un procédé de coproduction de para- et de métaxylène qui comprend en combinaison 1) une unité d'isomérisation des C8 aromatiques déalkylant l'éthylbenzène, 2) une unité d'adsorption en lit mobile simulé ayant la particularité de comporter trois effluents : un extrait constitué de paraxylène et de désorbant, une fraction intermédiaire (extrait ou raffinat) qui contient l'éthylbenzène avec un rendement proche de 100 %, un raffinat qui contient un mélange de méta et d'orthoxyène substantiellement exempt d'éthylbenzène et de paraxylène, 3) une séparation par distillation de l'orthoxyène à partir du mélange de méta et d'orthoxyène.

La production de paraxylène de haute pureté par séparation par adsorption en lit mobile simulé est bien connue de l'art antérieur. Ce marché s'est largement développé, ses débouchés sont les productions d'acide téréphtalique, d'anhydride phtalique et de résines polyéthylène téréphtalate. Le marché du métaxylène au contraire reste encore restreint, son débouché étant l'acide isophtalique. On s'est récemment aperçu que l'adjonction de faibles quantités de polyéthylène isophtalate au polyéthylène téréphtalate améliorait les propriétés de ce dernier. Il devient donc intéressant de coproduire du paraxylène et du métaxylène dans le même complexe de production d'aromatiques, à la condition de satisfaire les exigences du marché : la quantité de paraxylène produite doit être beaucoup plus importante que celle de métaxylène : typiquement de 5 à 40 fois plus grande, le paraxylène doit être très pur, typiquement au moins 99,6 % et le métaxylène doit être de pureté raisonnable, typiquement au moins 99,0 %.

L'art antérieur connaît des procédés de production de métaxylène par exemple US-A- 4 326 092 où l'adsorbant est une zéolithe Y de ratio molaire Si/Al de l'ordre de 4,5 à 5 échangée au sodium et où la séparation est conduite par la technique de l'adsorption en lit mobile simulé en phase liquide. Dans le brevet US 5 382 747 la même séparation est conduite sur une zéolithe Y échangée au lithium et au sodium, dans un domaine restreint de température et de degré d'hydratation en utilisant le toluène comme désorbant. Pour coproduire du paraxylène en grande majorité et du métaxylène l'inconvénient de ces procédés est de nécessiter deux unités distinctes de tailles très différentes, sans qu'une quelconque synergie puisse être trouvée dans la coproduction des deux isomères.

L'art antérieur décrit également des procédés de coproduction de para- et métaxylène par exemple US 4 368 347 utilise un procédé en phase vapeur avec recyclage de fractions intermédiaires : outre la complication liée aux recyclage des fractions intermédiaires, ce document ne suggère pas comment il est possible de mettre en oeuvre de manière pratique un tel procédé fonctionnant à pression comprise entre 1 et 2 bar et à une température de 150 à 200°C avec une charge dont le point de bulle est 145°C et avec des lits fixes présentant des pertes de charges d'au moins 0,1 bar et probablement plus pour fonctionner de manière économique. Le brevet FR 2 651 148 utilise deux solvants différents pour séparer la coupe C8

aromatiques en trois effluents, ce qui limite fortement sa portée puisque les distillations consécutives à l'unité de séparation en lit mobile simulé sont multipliées. Le brevet WO 93/22022 décrit différents cas de séparations de charges de trois constituants en trois effluents, cependant la technologie mise en oeuvre qui implique à la fois des très hautes pressions, une régulation de pression et une régulation de débit dans chacune des trois ou quatre zones du procédé et des lits séparés chacun dans une colonne ne se justifie économiquement que pour des produits de haute valeur ajoutée.

- 10 Le brevet US 4 306 107 décrit un procédé en lit mobile simulé en phase liquide où le méta-xylène est prélevé sous forme d'extract, le para-xylène, l'ortho-xylène et une fraction de l'éthylbenzène sont prélevés en tant que raffinat intermédiaire, enfin de l'éthylbenzène est prélevé comme raffinat. Ce procédé ne permet naturellement pas de coproduire une majorité de para-xylène et un courant annexe de méta-xylène.
- 15 Le document de l'art antérieur qui se rapproche le plus de l'invention est US-A- 4 313 015, ce document décrit la séparation en lit mobile simulé, en phase liquide, sur zéolithe X échangée au baryum, le désorbant étant du diéthylbenzène. L'extract est constitué de para-xylène trop impur (99,44 %) pour être commercialisé aux normes actuelles (standard actuel = 99,6 mini) et avec un rendement de 97,5 %, le raffinat intermédiaire est constitué
- 20 d'éthylbenzène, de méta et d'ortho-xylène et d'un peu de para-xylène, enfin le raffinat est constitué principalement d'un mélange d'ortho et de méta-xylène, le méta-xylène pouvant être séparé par distillation. Le texte précise que le raffinat intermédiaire est prélevé à peu près au milieu de la zone comprise entre le point d'introduction de la charge et le point de prélèvement du raffinat. La charge traitée dans l'exemple n'est pas totalement représentative d'une charge
- 25 rencontrée en raffinerie : ces dernières contiennent toujours au moins des traces et parfois jusqu'à 5 % de paraffines et naphthènes à huit et neuf atomes de carbone, qui distillent dans le même intervalle de température que les xylènes. Ce document ne précise pas comment se séparent les paraffines et naphthènes entre le raffinat et le raffinat intermédiaire, le nombre total de lits et le nombre de lits par zone mis en oeuvre, l'ordre de grandeur des vitesses linéaires
- 30 dans chacune des zones du procédé, et plus particulièrement celui en zone 1 donc le taux de solvant nécessaire, et le temps de permutation des lits (vitesse de circulation du solide).

L'objet de l'invention est la coproduction de para-xylène et de méta-xylène commercialisables à partir d'une charge d'hydrocarbures effectivement réalisable en raffinerie. Un second objet de

35 l'invention est d'obtenir du para-xylène à une pureté d'au moins 99,6 %, avec un rendement minimum de 98 % et du méta-xylène de pureté au moins égale à 99 % après distillation. Un troisième objet de l'invention est de produire, à partir d'une même unité de séparation

substantiellement plus de paraxylène que de métaxylène (par exemple au moins deux fois plus, par exemple cinq fois plus).

Plus précisément, l'invention concerne un procédé de coproduction de paraxylène et de métaxylène à partir d'une charge d'hydrocarbures qui les comprend, le procédé comprenant une étape de séparation dudit mélange en lit mobile simulé à contre courant ou à cocourant dans au moins une colonne chromatographique contenant une pluralité de lits d'un adsorbant interconnectés en boucle fermée et ayant une sélectivité différente pour le paraxylène, l'éthylbenzène, le métaxylène et l'orthoxylène, ladite colonne comprenant au moins cinq zones délimitées par des injections d'une charge et d'un désorbant et des soutirages d'un raffinat intermédiaire, d'un raffinat et d'un extrait, une zone 1 de désorption du paraxylène étant comprise entre l'injection du désorbant et le prélèvement de l'extrait, une zone 2 de désorption de l'éthylbenzène, de l'orthoxylène et du métaxylène étant comprise entre le prélèvement de l'extrait et l'injection de la charge, une zone 3A d'adsorption du paraxylène étant comprise entre l'injection de la charge et le soutirage de raffinat intermédiaire, une zone 3B d'adsorption de l'éthylbenzène étant comprise entre le soutirage de raffinat intermédiaire et le soutirage de raffinat, une zone 4 étant comprise entre le soutirage de raffinat et l'injection de désorbant, le procédé étant caractérisé en ce que :

- la charge présente une teneur en éthylbenzène inférieure à 5 % poids,
- 20 - la colonne chromatographique comporte au moins vingt-cinq lits, dont au moins cinq lits dans la zone 3B,
- on distille au moins une fois le raffinat pour récupérer du métaxylène avec une pureté d'au moins 99,0 % et de l'orthoxylène et
- on distille au moins une fois l'extrait pour récupérer du paraxylène avec une pureté d'au
- 25 moins 99,6 %.

On produit ainsi à partir d'un complexe comportant une seule unité d'absorption, avec une très grande pureté, une majeure proportion de paraxylène et une mineure proportion de métaxylène, ce dernier étant obtenu avec un rendement d'au moins 50 %.

30

De plus, de manière à obtenir une distillation ortho-métaxylène économique, on peut laisser partir en fond de colonne à distiller, une fraction notable du métaxylène. Le taux de récupération par distillation du métaxylène peut être d'au moins 50 %.

- 35 Selon une caractéristique du procédé, la charge peut avoir avantageusement une teneur en éthylbenzène inférieure à 2,5 % poids, de préférence inférieure à 1,25 %. Elle peut aussi avoir une teneur en alcanes linéaires, ramifiées et cycliques, inférieure à 1 % poids, et avantageusement inférieure à 0,1 %.

Selon une caractéristique préférée de l'invention, on peut injecter du désorbant dans la zone 1 et de la charge dans la zone 3A de la colonne dans un rapport pondéral désorbant sur charge d'au moins 1,8 : 1 et de manière préférée d'au moins 1,9 : 1.

- 5 Lorsque l'on combine ce taux de solvant d'au moins 1,9 : 1 avec un nombre total de lits dans la colonne d'au moins 30 lits, dont au moins 6 lits dans la zone 3b, on obtient d'excellents résultats en termes de pureté aussi bien sur le paraxylène (supérieur à 99,7) que sur le métaxylène (supérieur à 99,5) et en termes de rendement (supérieur à 98,5 pour le paraxylène).
- 10 Selon une autre caractéristique, le rapport des débits (hors désorbant) de raffinat à raffinat intermédiaire qui sont soutirés peut être inférieur à 0,5 et de préférence inférieur à 0,3. Comme il a été décrit ci-avant, la charge contient en général moins de 5 % poids d'éthylbenzène. Elle peut provenir donc soit d'une unité de transalkylation de C7 et C9 en xylènes ou d'une unité de dismutation catalytique du toluène en benzène et xylènes soit d'une unité d'isomérisation d'un
- 15 fluide qui contient de l'éthylbenzène, ladite unité étant opérée en présence d'un catalyseur déalkylant l'éthylbenzène en benzène comme décrit dans les brevets US 5 516 956 et WO 98/05 613 incorporés comme références, l'isomérat obtenu pouvant être recyclé dans l'unité s'il n'est pas suffisamment déalkylé à l'issue d'une première passe.
- 20 Le raffinat intermédiaire après distillation du désorbant, contenant du métaxylène, de l'orthoxylène, de l'éthylbenzène, du paraxylène est isomérisé en présence d'un catalyseur d'isomérisation de préférence déalkylante et l'isomérat est recyclé au moins en partie dans la colonne d'adsorption en lit mobile simulé au niveau de la charge.
- 25 Le raffinat soutiré en fin de zone 3B contient du métaxylène et de l'orthoxylène ainsi que du désorbant. Celui-ci est distillé et le mélange contenant l'orthoxylène, une fois séparé par une distillation appropriée est au moins en partie isomérisé comme décrit ci-dessus et l'isomérat recyclé au moins en partie au niveau du point d'injection de la charge dans la colonne d'adsorption.
- 30 Le désorbant récupéré est en général recyclé au moins en partie dans la colonne d'adsorption au point d'injection du désorbant.
- Le principe de l'invention sera mieux compris à l'examen des figures parmi lesquelles :
- 35 - la figure 1 montre un mode de réalisation schématique de l'ensemble de l'unité de séparation de paraxylène et de métaxylène dans la boucle aromatique

- la figure 2 illustre un ensemble de colonnes à distiller pour la séparation de l'orthoxyène du métaxyène contenus dans le raffinat.

- 5 Selon la figure 1, une ligne 1 approvisionne l'ensemble de la boucle aromatique en charge fraîche. Cette charge fraîche peut être issue soit d'une unité d'aromizing, soit d'une unité de dismutation de toluène, soit d'une unité de transalkylation de toluène et de C9 aromatiques, on évite soigneusement les charges trop riches en éthylbenzène tels que par exemple les
- 10 essences de pyrolyse ou les effluents de steam cracking. La teneur en paraffines et naphènes de la charge fraîche est de préférence la plus basse possible. On ajoute à la charge fraîche un isomérat véhiculé par une ligne 25. Une ligne 2 alimente une colonne à distiller 3. L'effluent de fond 27 de la colonne 3 peut être constitué essentiellement de constituants en C9 et C10 aromatiques. Optionnellement, il peut être riche en orthoxyène de manière à être envoyé dans
- 15 une colonne à distiller 28 pour produire en tête (ligne 29) de l'orthoxyène purifié et en fond (ligne 30) un mélange de C9 et C10 aromatiques. Un effluent de tête 4 de la colonne 3 constitue la charge d'une unité de séparation en lit mobile simulé 5. Cette charge répond aux spécifications suivantes exprimées en % poids : sa teneur en éthylbenzène est inférieure à 5 %, de manière préférée cette teneur est inférieure à 2,5 % et de manière particulièrement
- 20 préférée cette teneur est inférieure à 1,25 %. Sa teneur totale en alcanes linéaires, ramifiés et cycliques est inférieure à 1 %, de manière préférée cette teneur est inférieure à 0,3 % et de manière particulièrement préférée cette teneur est inférieure à 0,1 %. L'unité de séparation en lit mobile simulé 5 est alimentée d'une part par la charge de la ligne 4 et d'autre part par du désorbant véhiculé par une ligne 22. Le désorbant préféré est le paradiéthylbenzène, cependant d'autres désorbants tels que le toluène, le paradifluorobenzène ou des
- 25 diéthylbenzènes en mélange peuvent également convenir. Les effluents de l'unité 5 sont un extrait 6, un raffinat intermédiaire 17 et un raffinat 13. L'extrait 6 est constitué essentiellement de toluène, de paraxyène et de désorbant. Le raffinat intermédiaire est constitué essentiellement de toluène, de méta- et orthoxyène, d'éthylbenzène, du paraxyène non récupéré dans l'extrait et de désorbant. Le raffinat 13 est constitué de méta- et orthoxyène et
- 30 de désorbant. Aucune séparation n'est observée pour les alcanes cycliques et non cycliques entre les deux raffinats, ces constituants se répartissent au prorata des débits des effluents 13 et 17. L'extrait 6 est envoyé dans une colonne à distiller 7. En fond de colonne on soutire par une ligne 9 du désorbant renvoyé vers des lignes 20 et 21. En tête de colonne on soutire un mélange de paraxyène et de toluène par une ligne 8. Ce mélange est envoyé vers une
- 35 colonne à distiller 10. En tête de colonne (ligne 11) on produit du toluène qui peut être renvoyé vers une unité de disproportionnation du toluène en benzène et xylènes ou vers une unité de transalkylation où le toluène réagit avec les C9 aromatiques pour produire des xylènes. Ces unités ne sont pas représentées sur la figure 1. En fond de colonne on soutire par une ligne 12

- du paraxylène de pureté commerciale, c'est à dire que sa teneur en paraxylène est au minimum de 99,6 % et de manière préférée ladite teneur est supérieure à 99,7 %. Le raffinat 13 est envoyé vers une unité de séparation du métaxylène 31 décrite en figure 2. Les effluents de l'unité 31 sont le désorbant renvoyé par une ligne 16 vers les lignes 20 et 21, un mélange
- 5 constitué essentiellement de méta- et d'orthoxylène et éventuellement de traces d'éthylbenzène véhiculé par une ligne 15 vers une ligne 23 et/ou par la ligne 32 vers la ligne 1, et par la ligne 14, du métaxylène de pureté commerciale, c'est à dire que sa teneur en métaxylène est au minimum de 99 % et de manière préférée ladite teneur est supérieure à 99,5 %. Le raffinat intermédiaire est envoyé par une ligne 17 dans une colonne à distiller 26.
- 10 En fond de colonne on soutire par une ligne 19 du désorbant renvoyé vers les lignes 20 et 21 et en tête de colonne on soutire par une ligne 18 un mélange de xylènes et d'éthylbenzène. Les effluents de la ligne 18 et ceux de la ligne 15 sont envoyés vers l'unité d'isomérisation 24.
- 15 Cette unité d'isomérisation contient un catalyseur zéolithique qui a la propriété de déalkyler l'éthylbenzène en benzène et éthane ou en benzène et éthylène, il s'agit généralement de zéolithe de la famille des pentasilés bien connus tels que ZSM5, ZSM11, ZSM22. L'unité d'isomérisation est constituée à titre indicatif d'une source d'hydrogène 33, d'un réacteur, d'un compresseur de recyclage d'hydrogène, d'un ballon séparateur haute pression et d'une colonne
- 20 de stabilisation de l'effluent. Ce type d'unité est généralement opéré à une température comprise entre 350 et 500°C, et le ratio molaire hydrogène sur hydrocarbures est de 1 à 4. La vitesse spatiale dans le réacteur peut être ajustée de manière à augmenter le rendement de la réaction de déalkylation de l'éthylbenzène de manière à répondre à la spécification de teneur en éthylbenzène dans la ligne 4. L'isomérat est recyclé par la ligne 25 vers la ligne 1, tandis que l'effluent gazeux (ligne 34) est renvoyé soit au réseau fuel gaz soit vers une unité de
- 25 séparation de l'hydrogène par adsorption de type PSA. Une unité d'isomérisation qui convertirait l'éthylbenzène en xylènes ne convient pas habituellement au procédé selon l'invention principalement parce que l'isomérat serait trop riche en naphtènes, qu'il serait impossible de séparer du métaxylène. Le désorbant provenant des colonnes 7, 26 et de l'unité 31 contient des traces de produits diaromatiques contenant de 15 à 20 atomes de carbone. Une partie de ce désorbant (généralement de 0,2 % à 4 %) est véhiculé par la ligne 21 vers
- 30 une colonne à distiller 34. On soutire en fond de cette colonne ces produits diaromatiques, et en tête du désorbant purifié par une ligne 22, ce dernier est rajouté à la majeure partie du désorbant (ligne 20) (non traitée) et le désorbant recyclé rejoint l'unité 5 de séparation des xylènes au point d'introduction du désorbant.
- 35 L'unité 5 de séparation des xylènes en lit mobile simulé est en général constituée de deux adsorbeurs remplis de tamis moléculaire X échangé au baryum, répartis dans 28 lits. De la charge à traiter arrive par la ligne 4, cette charge est approvisionnée en séquence vers les différents lits au moyen de 28 vannes tout ou rien. Du désorbant arrive par la ligne 22, il est

approvisionné en séquence vers les différents lits au moyen de 28 vannes tout ou rien. L'extrait est prélevé en séquence des différents lits au moyen des vannes tout ou rien et évacué par la ligne 6. Le raffinat intermédiaire est prélevé en séquence des différents lits au moyen des vannes tout ou rien et évacué par la ligne 17. Le raffinat est prélevé en séquence des différents lits au moyen des vannes tout ou rien et évacué par la ligne 13. Des pompes de recyclage permettent au liquide de circuler dans la boucle constituée des 28 lits. Le passage du liquide d'un lit au suivant est réalisé pour la majeure partie par un distributeur tel que décrit par exemple dans le brevet (FR 2740053), et pour une plus faible proportion typiquement 2 à 20 % par une ligne de dérivation (by-pass) décrite dans la demande française FR 97/16273. C'est dans cette ligne de dérivation que sont injectés et soutirés en séquence le désorbant, l'extrait, la charge, le raffinat intermédiaire et le raffinat.

La particularité de l'unité de séparation 5 est de contenir plus de 24 lits. Selon l'invention elle comporte au moins vingt-cinq lits et de manière préférée elle en comporte au moins vingt-huit. Ces lits sont répartis en cinq zones chacune d'entre elles doit comporter un nombre minimum de lits pour réaliser sa fonction.

La zone 1 comprise entre l'injection de désorbant et le soutirage d'extrait, a pour but de désorber le paraxylène au moyen du désorbant, cette désorption doit être totale : on ne tolère pas plus de 0,003 % de paraxylène en zone 4, cette zone 1 comporte au moins quatre lits et de préférence cinq lits.

La zone 2 est comprise entre le soutirage d'extrait et l'introduction de charge, elle sert à désorber l'éthylbenzène et les méta et orthoxylène, elle comporte en général au moins huit lits et de préférence neuf lits.

La zone 3A est délimitée par l'introduction de charge et le prélèvement de raffinat intermédiaire, son rôle est l'adsorption raisonnable du paraxylène, on vise en effet un rendement de 95 % par exemple en paraxylène dans l'extrait. Selon l'invention cette zone comporte au moins 5 lits.

La zone 3B est délimitée par les prélèvements de raffinat intermédiaire et de raffinat, cette zone a pour but d'adsorber au moins 96 % et de manière préférée au moins 98 % de l'éthylbenzène contenu dans la charge, son second rôle est de finir d'adsorber les traces de paraxylène qui peuvent se trouver emportées depuis la zone 3A. Selon l'invention elle comporte en général au moins 5 lits.



La zone 4 est délimitée par le prélèvement de raffinat et l'injection de désorbant, elle assure l'adsorption du méta- et de l'orthoxylène et surtout le débit dans cette zone est inférieur à la valeur critique qui permet d'y confiner les paraffines et naphthènes. Elle comporte au moins deux lits et de préférence elle comporte trois lits. Le raffinat pourrait être contaminé par des paraffines et naphthènes, de l'éthylbenzène ou du paraxylène, l'invention apporte une solution pratique pour éviter chacune de ces contaminations. La zéolithe choisie n'adsorbant quasiment pas du tout les alcanes linéaires, ramifiés et cycliques, aucune ségrégation de ces composants entre raffinat et raffinat intermédiaire n'est possible. La seule méthode pour éviter que ces constituants ne polluent le raffinat est de limiter très sévèrement leur teneur dans la charge à traiter. Ceci exclut donc l'utilisation dans la boucle d'une isomérisation qui convertirait l'éthylbenzène, puisque cette conversion exige de travailler avec une concentration d'équilibre en certains composés naphthéniques (intermédiaires réactionnels entre l'éthylbenzène et les xylènes). La différence de sélectivité d'adsorption entre l'éthylbenzène d'une part et les méta- et orthoxylène d'autre part étant très modeste (entre 1,25/1 et 1,7/1), il est difficile d'obtenir plus de 98 % de rendement. Dans un lit mobile simulé à 24 lits et quatre zones contenant une zéolithe X échangée au baryum, la sélectivité entre le paraxylène et l'éthylbenzène est plus forte (de 2/1 à 2,3/1) et celle entre le paraxylène et le métaxylène beaucoup plus forte (de 3,3/1 à 3,6/1), pourtant de manière classique le nombre de lits en zone 3 (qui conditionne le rendement en paraxylène) est de 6 à 8 pour obtenir des rendements de 96 à 98,5 %. Il est donc clair que si l'on partage les 7 lits de la zone 3 en trois et quatre lits ou quatre et trois lits, le rendement en paraxylène dans l'extrait baissera fatalement : du paraxylène se retrouvera dans le raffinat intermédiaire puisque 3 ou 4 lits au lieu de 7 seront disponibles pour réaliser l'adsorption du paraxylène. D'autre part le rendement en éthylbenzène dans le raffinat intermédiaire (réalisé par seulement 4 ou 3 lits avec une sélectivité plus faible) sera forcément inférieur à ce qui est observé pour le paraxylène. Dans le cadre de la présente invention on vise tout d'abord à obtenir la pureté commerciale minimum pour le paraxylène soit 99,6 % et la pureté commerciale minimum pour le métaxylène soit 99,0 %. De préférence, on vise le meilleur rendement possible pour le paraxylène soit au moins 95 %. Il est impossible de satisfaire ces trois critères simultanément sans augmenter le nombre total de lits et particulièrement le nombre de lits en zone 3. Le second critère de l'invention consiste donc à avoir un lit mobile simulé comportant au moins 25 lits et de préférence 28 dont un total d'au moins 9 lits et avantageusement au moins 10 lits pour les zones 3A et 3B et particulièrement au moins 5 lits dans la zone 3B. Pour satisfaire le critère de pureté du métaxylène dans le raffinat il est particulièrement important d'obtenir des teneurs en paraxylène particulièrement faibles dans cet effluent. Les traces de paraxylène de cet effluent peuvent provenir de deux sources - soit du liquide provenant de la zone 3B et dans ce cas il est à la portée de l'homme de l'art de régler les débits en zone 3B et en zone 4 pour supprimer cette pollution, - soit du solide provenant de la zone 1. Avec les taux de solvants classiquement utilisés (supérieurs à

1,5) on peut désorber du solide au moins une partie du paraxylène adsorbé. Pour faire baisser la teneur en traces de paraxylène contenues dans le raffinat, il est préférable d'augmenter le taux de solvant à une valeur supérieure à 1,8/1 et de manière préférée à une valeur d'au moins 1,9/1 et par exemple comprise entre 1,9/1 et 2,2/1.

5

De manière à limiter la teneur en éthyl benzène dans le raffinat, des précautions doivent être prises sur le type de charge admise dans la boucle aromatique. Celle-ci a généralement une teneur en éthylbenzène à l'entrée de l'unité de séparation inférieure à 5 % par exemple. Une essence de pyrolyse ne convient pas, les meilleures charges proviennent de préférence des

10 unités de dismutation de toluène ou de transalkylation.

La figure 2 décrit un train de colonnes à distiller permettant de réduire la teneur en éthylbenzène dans le raffinat si cela s'avère nécessaire, et dans tous les cas de débarrasser le métaxylène de l'orthoxylène qu'il contient et de produire, si besoin est, une quantité

15 supplémentaire d'orthoxylène. Le raffinat 13 est admis dans une colonne à distiller 50 : on soutire en fond de colonne du désorbant par la ligne 16 et l'on soutire par la ligne 51 un mélange d'ortho et métaxylène qui peut contenir jusqu'à 1 % d'éthylbenzène (dépendant du type de charge fraîche admise dans la boucle et du rendement par passe de la déalkylation de l'éthylbenzène dans l'unité 24 d'isomérisation). Lorsque la teneur en éthylbenzène du flux 51

20 est inférieure à 0,3 %, on peut l'envoyer directement vers une colonne à distiller 54. Dans le cas contraire il est nécessaire d'appauvrir ce flux en éthylbenzène : on l'envoie alors dans une colonne à distiller 52 d'où l'on sort en tête un mélange enrichi en éthylbenzène. Typiquement ce mélange aura une teneur en éthylbenzène comprise entre 0,5 et 10 %, il est évacué par la ligne 15. En fond de la colonne 52, on sort un effluent 53 contenant au maximum 0,2 %

25 d'éthylbenzène. La colonne à distiller 52 est conçue pour avoir un nombre de plateaux théoriques et un taux de reflux minimisé, on s'arrange par exemple pour que le nombre de plateaux théoriques soit inférieur à 75 et que le taux de reflux de la colonne soit inférieur à 10 exprimé par rapport à la charge; naturellement une fraction non négligeable du métaxylène est perdue au cours de cette opération. A titre indicatif une séparation complète de l'éthylbenzène

30 et du métaxylène demanderait 300 plateaux théoriques et un taux de reflux de l'ordre de 30, le coût d'une telle séparation serait naturellement prohibitif. La charge de la colonne à distiller 54 contient moins de 0,3 % d'éthylbenzène, de 50 à 75 % de métaxylène et de 25 à 50 % d'orthoxylène, son but est de réaliser le super fractionnement du méta et de l'orthoxylène. En tête de colonne on soutire du métaxylène dont la pureté minimum est 99,5 % par la ligne 14,

35 en fond de colonne on soutire par la ligne 15 un mélange appauvri en métaxylène (typiquement sa teneur en métaxylène est de 15 à 35 %) Là encore la colonne est calculée pour minimiser le nombre de plateaux théoriques : typiquement on trouvera environ 100 plateaux théoriques en zone de rectification et environ 125 plateaux théoriques en zone

d'épuisement. Là encore une fraction non négligeable du métaxylène est perdue au cours de cette opération. Suivant la demande du marché en méta- et orthoxylène, on peut envoyer l'effluent de fond de la colonne 54 vers l'isomérisation ou vers une colonne à distiller 55. En tête de colonne, par la ligne 56 on soutire un mélange dont la teneur en ortho xylène sera environ égale à celle de la ligne 13 et en fond de colonne par la ligne 29 de l'orthoxylène de pureté commerciale, là encore on s'arrange pour limiter à 200 le nombre de plateaux théoriques de cette colonne, cette colonne à distiller pourra par exemple entrer en service pour répondre à des demandes occasionnelles du marché.

10 Les exemples suivants illustrent l'invention, parmi lesquels :

L'exemple 1 (comparatif) décrit le traitement d'une charge riche en éthylbenzène.

L'exemple 2 montre le gain de performances obtenu par le fait de traiter une charge pauvre en éthylbenzène obtenue par la conjonction d'une isomérisation déalkylante et d'une charge fraîche particulière.

15 L'exemple 3, selon l'invention, montre l'intérêt de passer de 24 à 28 lits et d'augmenter le nombre de lits en zone 3B et l'exemple 4 selon l'invention montre que la conjonction d'une charge pauvre en éthylbenzène traitée dans une unité à 28 lits opérée avec un taux de solvant de 1,9/1 permet d'obtenir d'excellents résultats.

20 Exemple 1 (comparatif) On cherche à reproduire la description illustrative de US 4 313 015 avec le tamis moléculaire et la charge décrite dans ce texte et avec les conditions opératoires à la portée de l'homme de l'art. L'unité pilote utilisée pour ce faire est constituée de 24 colonnes de 1,1 m de longueur et 0,021 m de diamètre. Par colonne on charge 344 g de zéolithe X échangée au baryum avec un taux d'humidité de 5,5 % exprimé en perte au feu à 25 900 °C. La température opératoire est 175 °C, la pression à l'aspiration de la pompe de recyclage est maintenue à 10 bar, tous les flux injectés ou soutirés sont sous contrôle de débit, à l'exception du raffinat intermédiaire sous contrôle de pression, les débits d'injection et soutirage sont exprimés aux conditions ambiantes de pression et à 20 °C. Le nombre total de lits est de 24. On compte 5 lits entre l'injection de désorbant et le soutirage de raffinat, 8 lits 30 entre le soutirage d'extrait et l'injection de charge, 4 lits entre l'injection de charge et le soutirage de raffinat intermédiaire, 4 lits entre le soutirage de raffinat intermédiaire et le soutirage de raffinat et 3 lits entre le soutirage de raffinat et l'injection de désorbant. On injecte 63 cm<sup>3</sup>/min de charge de composition éthylbenzène 18,6 %, paraxylène 20,2 %, métaxylène 44,7 %, orthoxylène 16,3 %, non aromatiques 0,2 %, on injecte 101 cm<sup>3</sup>/min de désorbant 35 constitué de 98,1 % de paradiéthylbenzène, 1,1 % de métadiéthylbenzène, la différence à 100 étant constituée par une dizaine de constituants en C10 aromatique. On soutire 38,65 cm<sup>3</sup>/min d'extrait composé de 0,15 % d'éthyl benzène, 32,1 % de paraxylène, 0,08 % de métaxylène, 0,03 % d'orthoxylène, 66,36 % de paradiéthylbenzène, la différence à 100 % étant constituée

de C10 aromatiques. On ne détecte pas de traces de non aromatiques, on soutire 63,96 cm<sup>3</sup>/min de raffinat intermédiaire dont la composition est non aromatiques 0,103 %, éthyl benzène 18,07 %, paraxylène 0,46 %, métaxylène 22,81 %, orthoxylène 8,31 %, PDEB 50,26 %, la différence à 100 % étant constituée de C10 aromatiques. On soutire 62,354 cm<sup>3</sup>/min de raffinat dont la composition est 0,099 % de non aromatiques, éthyl benzène 0,42 %, paraxylène 0,045 %, métaxylène 22,04 %, orthoxylène 8,05 %, PDEB 67,88 %, la différence à 100 % étant constituée de C10 aromatiques. La période de permutation est 75 secondes et le débit moyen de courant de recyclage est 320 cm<sup>3</sup>/min exprimé à 175 °C. Cet essai constitue le plus proche résultat de l'art antérieur.

10

On constate que la pureté du paraxylène n'est que de 99,2 % au lieu de 99,45 % et surtout que la pureté du métaxylène dans le raffinat malgré une séparation de l'orthoxylène par distillation supposée parfaite n'est que de 97,5 %. L'application du brevet US 4 313 015 associé au savoir faire de l'homme de l'art ne permettent pas de produire une fraction paraxylène et une fraction métaxylène commercialisables, d'autre part, la quantité de métaxylène produite en comparaison avec celle de paraxylène est bien trop forte compte tenu du marché à satisfaire.

15

L'exemple 1 montre que la pratique de l'art antérieur à la portée de l'homme de l'art ne permet pas d'obtenir ni des produits de pureté commerciale ni la totalité des résultats décrits dans le

20

Exemple 2. L'unité pilote utilisée est la même que celle de l'exemple 1, le nombre de lits dans chaque zone est également identique et les conditions opératoires sont les mêmes. On injecte 63 cm<sup>3</sup>/min de charge de composition toluène 1,14 %, éthylbenzène 1,67 %, paraxylène 24,15 %, métaxylène 52,33 %, orthoxylène 20,59 %, non aromatiques 0,05 %, C9 aromatiques 0,092 %. On injecte 101 cm<sup>3</sup>/min de désorbant de composition identique à celle de l'exemple 1. On soutire 40,83 cm<sup>3</sup>/min d'extrait composé de 0,97 % de toluène, 0,012 % d'éthyl benzène, 36,63 % de paraxylène, 0,08 % de métaxylène, 0,03 % d'orthoxylène, 0,35 % de C9 aromatiques et 61 % de paradiéthylbenzène, la différence à 100 % étant constituée de C10 aromatiques. On ne détecte pas de traces de non aromatiques. On soutire 96,98 cm<sup>3</sup>/min de raffinat intermédiaire dont la composition est non aromatiques 0,026 %, toluène 0,33 %, éthyl benzène 1,036 %, paraxylène 0,26 %, métaxylène 28,33 %, orthoxylène 11,15 %, C9 aromatiques 0,35 %, PDEB 50,26 %, la différence à 100 % étant constituée de C10 aromatiques. On soutire 26,19 cm<sup>3</sup>/min de raffinat dont la composition est 0,026 % de non aromatiques, toluène 0,01 %, éthyl benzène 0,16 %, paraxylène 0,035 %, métaxylène 20,84 %, orthoxylène 8,22 %, C9 aromatiques 0,24 %, PDEB 69,4 %, la différence à 100 % étant constituée de C10 aromatiques. La période de permutation est 75 secondes et le débit moyen de courant de recyclage est 320 cm<sup>3</sup>/min exprimé à 175°C. Par rapport à l'exemple 1

30

35

on voit donc une nette augmentation des puretés du paraxylène dans l'extrait (99,67 %) et du métaxylène dans le raffinat (98,95 % compte tenu d'une distillation parfaite de l'ortho et du métaxylène, en fait nettement moins lorsque l'on a affaire à une distillation réelle).

5 Exemple 3 selon l'invention (variation du nombre de lits dans zone 3).

L'unité pilote utilisée est la même que celle de l'exemple 1, à l'exception près que l'on a rajouté 4 lits supplémentaires. Le nombre de lits dans chaque zone est réparti de la manière suivante : zone 1: cinq lits, zone 2 : huit lits, zone 3A: 6 lits, zone 3B : 6 lits, zone 4: 3 lits . On injecte 63 cm<sup>3</sup>/min de charge de composition identique à celle de l'exemple 2, on injecte 101 cm<sup>3</sup>/min de désorbant de composition identique à celle de l'exemple 1. On soutire 40,83 cm<sup>3</sup>/min d'extrait composé de 0,97 % de toluène, 0,006 % d'éthyl benzène, 36,63 % de paraxylène, 0,08 % de métaxylène, 0,03 % d'orthoxyène, 0,35 % de C9 aromatiques et 61 % de paradiéthylbenzène, la différence à 100 % étant constituée de C10 aromatiques, on ne détecte pas de traces de non aromatiques. On soutire 96,98 cm<sup>3</sup>/min de raffinat intermédiaire dont la composition est non aromatiques 0,026 %, toluène 0,33 %, éthyl benzène 1,066 %, paraxylène 0,26 %, métaxylène 28,33 %, orthoxyène 11,15 %, C9 aromatiques 0,35 %, PDEB 57,61 %, la différence à 100 % étant constituée de C10 aromatiques. On soutire 26,19 cm<sup>3</sup>/min de raffinat dont la composition est 0,026 % de non aromatiques, toluène 0,01 %, éthyl benzène 0,06 %, paraxylène 0,035 %, métaxylène 20,84 %, orthoxyène 8,22 %, C9 aromatiques 0,24 % PDEB 69,4 %, la différence à 100 % étant constituée de C10 aromatiques. La période de permutation est 75 secondes et le débit moyen de courant de recyclage est 320 cm<sup>3</sup>/min exprimé à 175°C. Par rapport à l'exemple 2 on voit donc une augmentation des puretés de l'extrait (99,69 %) et du raffinat (99,55 % compte tenu d'une distillation parfaite de l'ortho et du métaxylène, en fait nettement moins lorsque l'on a affaire à une distillation réelle).

Exemple 4 (selon l'invention) Variation du taux de solvant.

L'unité pilote utilisée est la même que celle de l'exemple 3,. On injecte 63 cm<sup>3</sup>/min de charge de composition identique à celle des exemples 2 et 3, on injecte 119,7 cm<sup>3</sup>/min de désorbant de composition identique à celle de l'exemple 1. On soutire 49,49 cm<sup>3</sup>/min d'extrait composé de 0,8 % de toluène, 0,002 % d'éthyl benzène, 30,28 % de paraxylène, 0,064 % de métaxylène, 0,025 % d'orthoxyène, 0,35 % de C9 aromatiques et 67,45 % de paradiéthylbenzène, la différence à 100 % étant constituée de C10 aromatiques, on ne détecte pas de traces de non aromatiques. On soutire 104,89 cm<sup>3</sup>/min de raffinat intermédiaire dont la composition est non aromatiques 0,024 %, toluène 0,3 %, éthyl benzène 0,99 %, paraxylène 0,22 %, métaxylène 26,2 %, orthoxyène 10,3 %, C9 aromatiques 0,35 %, PDEB 60,68 %, la différence à 100 % étant constituée de C10 aromatiques. On soutire 28,32 cm<sup>3</sup>/min de raffinat

dont la composition est 0,024 % de non aromatiques, toluène 0,01 %, éthyl benzène 0,045 %, paraxylène 0,004 %, métaxylène 19,27 %, orthoxylène 7,6 %, C<sub>9</sub> aromatiques 0,35 % PDEB 71,6 %, la différence à 100 % étant constituée de C<sub>10</sub> aromatiques. La période de permutation est 75 secondes et le débit moyen de courant de recyclage est 320 cm<sup>3</sup>/min exprimé à 175 °C.

- 5 Par rapport à l'exemple 2, on voit donc une augmentation des puretés de l'extrait (99,7 %) et du raffinat (99,75 % compte tenu d'une distillation parfaite de l'ortho- et du métaxylène, en fait nettement moins lorsque l'on a affaire à une distillation réelle).

- Exemple 5 (selon l'invention) On envoie à l'entrée de la colonne à distiller 52, dix t/h de raffinat  
10 distillé dont la composition est : toluène 0,044 %, C<sub>8</sub> non aromatiques, 0,019 %, éthylbenzène 0,165 %, paraxylène 0,076 %, métaxylène 71,964 %, orthoxylène 27,636 %, C<sub>9</sub> non aromatiques 0,063 %, C<sub>9</sub> aromatiques 0,032 %. En tête de colonne on soutire 1,495 t/h de distillat dont la composition est toluène 0,297 %, C<sub>8</sub> non aromatiques, éthylbenzène 0,534 %, paraxylène 0,130 %, métaxylène 96,248 %, orthoxylène 2,356 %, C<sub>9</sub> non aromatiques  
15 0,308 %. En fond de colonne on soutire 8,505 t/h de liquide dont la composition est éthylbenzène 0,1 %, paraxylène 0,067 %, métaxylène 67,694 %, orthoxylène 32,081 %, C<sub>9</sub> non aromatiques 0,02 %, C<sub>9</sub> aromatiques 0,037 %. Ce flux alimente la colonne à distiller 54 d'où l'on soutire en tête 4,36 t/h de distillat constituant le métaxylène commercial de composition : éthylbenzène 0,185 %, paraxylène 0,107 %, métaxylène 99,579 %, orthoxylène  
20 0,1 %, C<sub>9</sub> non aromatiques 0,029 %. En fond de colonne, on soutire 4,145 t/h de produit de composition éthylbenzène 0,01 %, paraxylène 0,025 %, métaxylène 34,152 %, orthoxylène 65,725 %, C<sub>9</sub> non aromatiques 0,011 %, C<sub>9</sub> aromatiques 0,077 %. Ce produit de fond est envoyé avec le produit de tête de la colonne 52 en isomérisation. On constate donc que dans le raffinat distillé la pureté du métaxylène initiale calculée sur les C<sub>8</sub> aromatiques en  
25 supposant une séparation parfaite entre le méta- et orthoxylène est 99,66 %. Après le train de distillations réelles la pureté atteinte n'est que de 99,58 % et le rendement en métaxylène commercial par rapport au raffinat n'est que de 60,33 %. Le rendement en métaxylène commercial par rapport au métaxylène contenu dans la charge de l'unité d'adsorption est environ 10 %. On remarquera que ce résultat est bien loin de celui de l'art antérieur.

## REVENDEICATIONS

- 1- Procédé de coproduction de paraxylène et de métaxylène à partir d'une charge  
5 d'hydrocarbures qui les comprend, le procédé comprenant une étape de séparation dudit mélange en lit mobile simulé à contre courant ou à co-courant, dans au moins une colonne (5) chromatographique contenant une pluralité de lits d'un adsorbant, interconnectés en boucle fermée et ayant une sélectivité différente pour le paraxylène, l'éthylbenzène, le métaxylène et l'orthoxylène, ladite colonne comprenant au moins cinq zones délimitées par des injections  
10 d'une charge (4) et d'un désorbant (22) et des soutirages d'un raffinat intermédiaire (17), d'un raffinat (13) et d'un extrait (6), une zone 1 de désorption du paraxylène étant comprise entre l'injection du désorbant et le prélèvement de l'extrait, la zone 2 de désorption de l'éthylbenzène, de l'orthoxylène et du métaxylène étant comprise entre le prélèvement de l'extrait et l'injection de la charge, la zone 3A d'adsorption du paraxylène étant comprise entre  
15 l'injection de la charge et le soutirage de raffinat intermédiaire, la zone 3B d'adsorption de l'éthylbenzène étant comprise entre le soutirage de raffinat intermédiaire et le soutirage de raffinat, la zone 4 étant comprise entre le soutirage de raffinat et l'injection de désorbant, le procédé étant caractérisé en ce que :
- la charge présente une teneur en éthylbenzène inférieure à 5 % poids,
  - 20 - la colonne chromatographique comporte au moins vingt-cinq lits, dont au moins cinq lits dans la zone 3B,
  - on distille au moins une fois le raffinat pour récupérer du métaxylène avec une pureté d'au moins 99,0 % et de l'orthoxylène,
  - on distille au moins une fois l'extrait pour récupérer du paraxylène avec une pureté d'au  
25 moins 99,60 %.

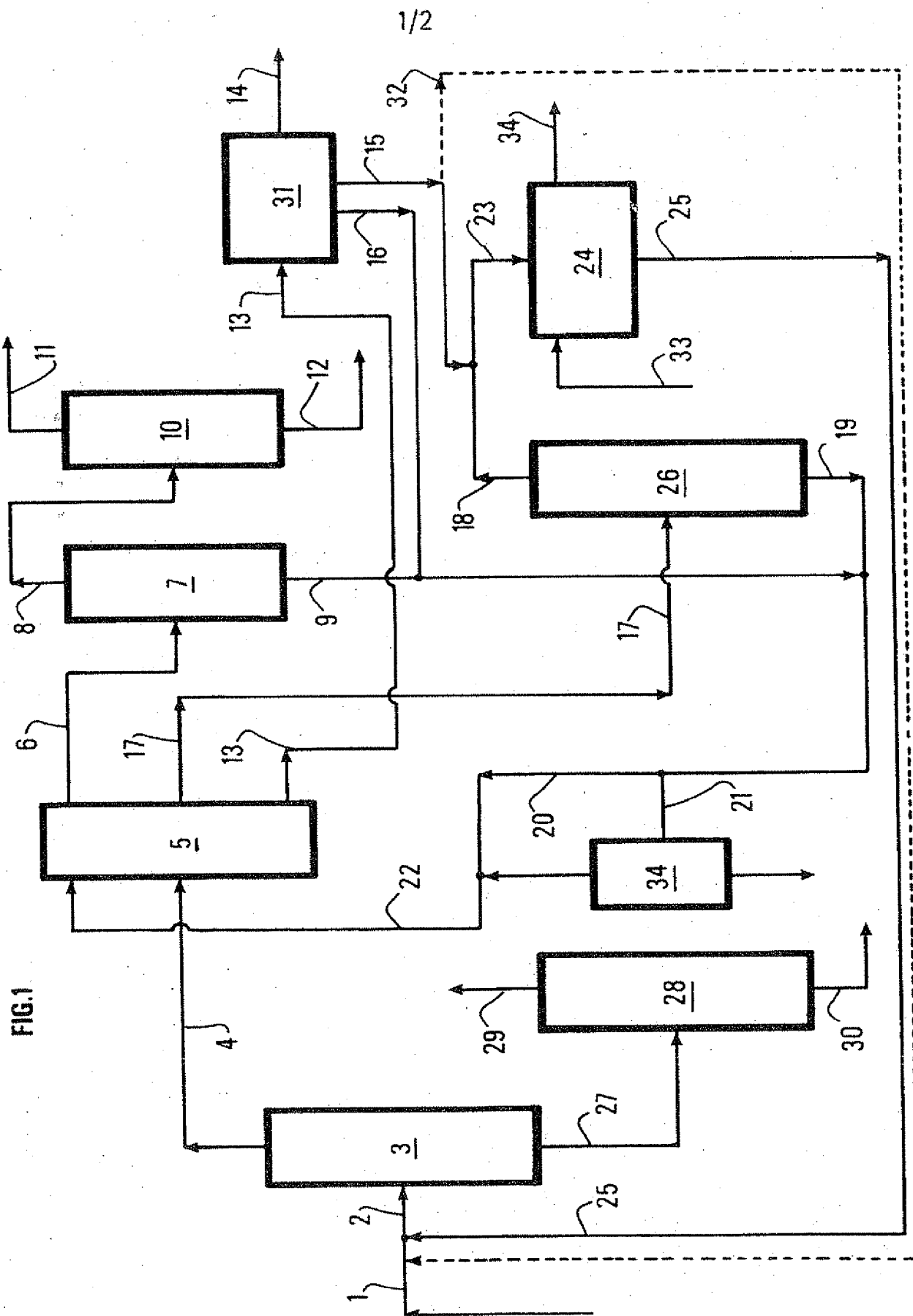
2- Procédé selon la revendication 1, dans lequel la charge a une teneur en éthylbenzène inférieure à 2,5 % poids, de préférence inférieure à 1,25 % et dans lequel la colonne chromatographique contient au moins vingt huit lits dont au moins six en zone 3B.

30

3- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, dans lequel la charge a une teneur en alcanes linéaires, ramifiés et cycliques inférieure à 1 % poids et de préférence inférieure à 0,1 %.

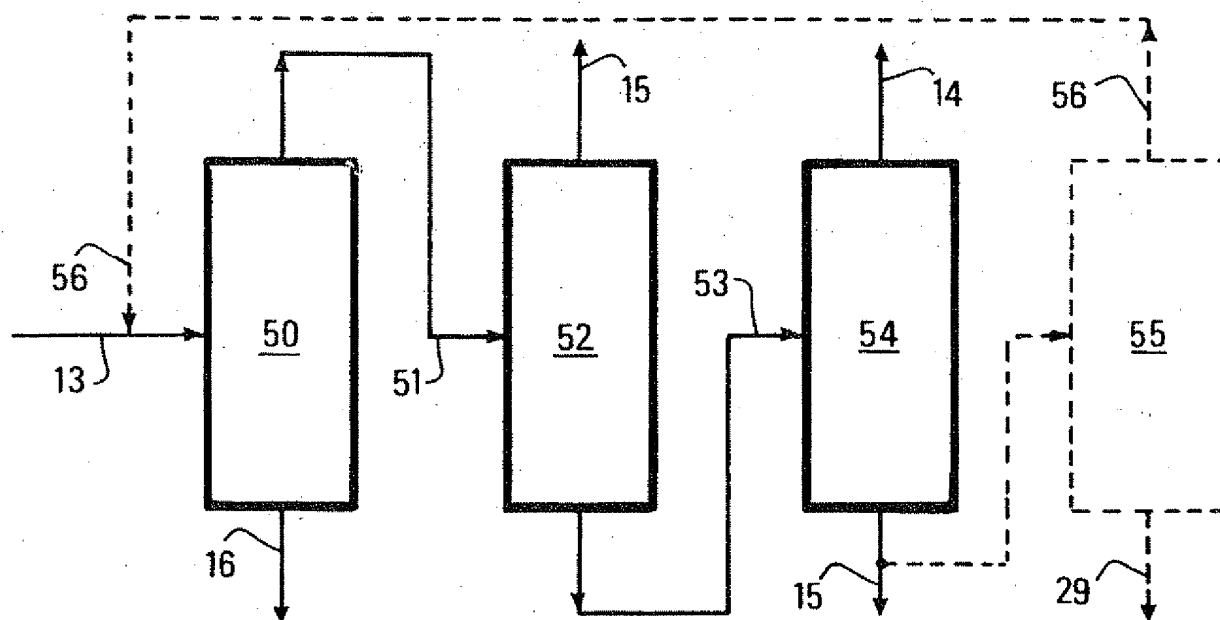
- 4- Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel on injecte du désorbant dans la zone 1 et de la charge dans la zone 3A de la colonne dans un rapport pondéral désorbant sur charge d'au moins 1,8 : 1 et de manière préférée d'au moins 1,9 : 1.
- 5 5- Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel le rapport des débits hors désorbant de raffinat à raffinat intermédiaire est inférieur à 0,5 et de préférence inférieur à 0,3.
- 6- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la charge provient d'une unité (24) d'isomérisation d'un fluide et qui est opérée en présence d'un catalyseur déalkylant.
- 10 7- Procédé selon l'une des revendications de 1 à 5, dans lequel la charge provient d'une unité de dismutation du toluène opérée en présence d'un catalyseur de dismutation.
- 8- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le raffinat intermédiaire est distillé
- 15 pour enlever le désorbant, puis isomérisé et l'isomérat obtenu est recyclé au moins en partie dans la colonne d'adsorption.
- 9- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel le raffinat est débarrassé du désorbant et au moins en partie du métaxylène, et dans lequel la fraction contenant
- 20 l'orthoxylène récupéré est isomérisée et l'isomérat est au moins en partie recyclé dans la colonne d'adsorption.
- 10- Procédé selon l'une des revendication 1 à 9 dans lequel le taux de récupération par distillation du métaxylène est d'au moins 50 %.





2/2

FIG. 2



REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 562590  
FR 9810750

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP 0 531 191 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10 mars 1993 * revendications * -----	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
14 avril 1999		Van Geyt, J
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.02 (P/MC13)